



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06191896 A**(43) Date of publication of application: **12.07.94**

(51) Int. Cl

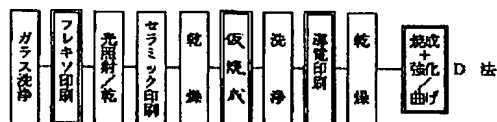
**C03C 17/34****C03C 17/36**(21) Application number: **05248278**(22) Date of filing: **04.10.93**(30) Priority: **07.10.92 JP 04293878**(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**(72) Inventor: **OOMURA SHINYA  
TAKEMASA YASUSHI**(54) **PRODUCTION OF THIN FILM-COATED PANE**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the pane excellent in durability and appearance by simultaneously calcining a film obtained by irradiating a coating soln. applied on a glass substrate by a specified printing method with light and drying the coat, a colored ceramic ink printed on the film and a paste for the conductive wire.

**CONSTITUTION:** A coating soln. is applied on a glass substrate by flexographic printing, dip coating, roller coating, spraying, meniscus coating, spin coating or flow curtain coating. The coat is irradiated with light and/or dried, and then a colored ceramic ink and/or paste for the conductive wire are printed. The coating film, printed ink layer and/or paste layer are then simultaneously calcined. Consequently, a thin film-coated pane made resistant to wear and chemicals, etc., due to nothing of pore and without the defective end of the calcined thin film being conspicuous when seen from the surface not coated with the thin film is obtained.



DERWENT-ACC-NO: 1994-260274

DERWENT-WEEK: 199432

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr of window glass with thin film - by applying coating  
soln on glass, printing ceramic colour ink and/or paste  
and firing

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI GLASS CO LTD[ASAG]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0293878 (October 7, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06191896 A	July 12, 1994	N/A	018	C03C 017/34

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 06191896A	N/A	1993JP-0248278	October 4, 1993

INT-CL (IPC): C03C017/34, C03C017/36

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06191896A

BASIC-ABSTRACT:

The window glass is made by applying a coating soln. on a glass substrate by flexo printing, light irradiating and/or drying the soln., printing a colouring ceramic colour ink and/or paste for conductor wire bar, and firing the applied film, the colouring ceramic colour ink layer, and/or the paste layer simultaneously.

USE - Used for window glasses with uniform thin film.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/18

TITLE-TERMS: MANUFACTURE WINDOW GLASS THIN FILM APPLY COATING  
SOLUTION GLASS  
PRINT CERAMIC COLOUR INK PASTE FIRE

DERWENT-CLASS: L01 X25

CPI-CODES: L01-G04C; L01-G09;

EPI-CODES: X25-U01;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-118896

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1994-205447

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-191896

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/34	Z	7003-4G		
17/36		7003-4G		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 18 頁)

(21)出願番号	特願平5-248278	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成5年(1993)10月4日	(72)発明者	大村 心也 神奈川県川崎市川崎区田町2丁目4番1号 旭硝子株式会社京浜工場内
(31)優先権主張番号	特願平4-293878	(72)発明者	武政 康史 神奈川県川崎市川崎区田町2丁目4番1号 旭硝子株式会社京浜工場内
(32)優先日	平4(1992)10月7日	(74)代理人	弁理士 泉名 謙治
(33)優先権主張国	日本(JP)		

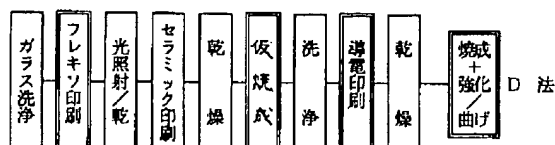
(54)【発明の名称】 薄膜付窓ガラスの製造方法

(57)【要約】

【構成】ガラス基板上に塗布液をフレキシ印刷などにより塗布した後、光照射および/または乾燥した後、着色セラミックカラーインクおよび/または導電線条用ペーストを印刷し、その後、フレキシ印刷により塗布された膜と、印刷された着色セラミックカラーインク層および/または導電線条用ペースト層とを同時に焼成する。

【効果】薄膜の非形成面側から見たとき、フレキシ印刷などにより塗布・焼成された薄膜の端部が目立たない。

(d)



(注) セラミック印刷: 着色セラミックカラーインクをスクリーン印刷

導電印刷: 導電線条用ペーストをスクリーン印刷

フレキシ印刷: 塗布液をフレキシ印刷

強化/曲げ: 強化かつ/又は曲げ

光照射/乾: 光照射かつ/又は乾燥

二重線で囲んだ工程は必須。一重線で囲んだ工程は行うのが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス基板上に塗布液を、フレキシ印刷法、ディップコート法、ロールコート法、スプレー法、メニスカスコート法、スピコート法またはフローカーテンコート法により塗布した後、光照射および／または乾燥した後、着色セラミックカラーインクおよび／または導電線条用ペーストを印刷し、その後、前記塗布方法により塗布された膜と、印刷された着色セラミックカラーインク層および／または導電線条用ペースト層とを同時に焼成することを特徴とする薄膜付窓ガラスの製造方法。

【請求項2】ガラス基板上に着色セラミックカラーインクおよび／または導電線条用ペーストを印刷した後、乾燥および／または仮焼成した後、塗布液を、フレキシ印刷法、ディップコート法、ロールコート法、スプレー法、メニスカスコート法、スピコート法またはフローカーテンコート法により塗布し、その後、前記塗布方法により塗布された膜と、印刷された着色セラミックカラーインク層および／または導電線条用ペースト層とを同時に焼成することを特徴とする薄膜付窓ガラスの製造方法。

【請求項3】前記焼成と同時に、あるいは、その直後に、ガラス基板に曲げおよび／または強化加工を施すことを特徴とする請求項1または2の薄膜付窓ガラスの製造方法。

【請求項4】請求項1～3いずれか1項の方法により製造された薄膜付窓ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は薄膜付窓ガラスおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来薄膜を基板につける方法としては、真空を用いる蒸着法、スパッタリング法があるが、設備費、生産性の点で難があった。また、ガラス基板の一部分のみに薄膜を形成する場合、真空蒸着法やスパッタリング法等の物理的蒸着法では、基板上にマスクを配さなければならず、コストが高く、大変生産性に劣る。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これに対して、マスクを用いない方法として、スクリーン印刷が挙げられる。しかし、ガラス基板に、比較的大きな面積にわたって印刷する場合には、スクリーン印刷は次の点で好ましくない。

【0004】すなわち、スクリーン印刷の場合、通常の印刷状態は図18(a)のように、テーブル23上のガラス基板1とスクリーン枠21によって支持されたスクリーン版20の接するところは、スクリーン版20を通してインク24をガラス基板1上に滲出印刷するスキージ22の下で一直線になるが、面積の大きな膜を印刷

しようすると、図18(b)のようにスキージ22が通過したあとも印刷部で版がガラス基板1から離れず、印刷終了後版がガラス基板から大きく離れるとき瞬間的にずれたり、むらになる。

【0005】この部分はインクを乾燥した後、または焼成した時点で膜のむらになる。ガラス基板の周辺部に着色セラミックカラーインク等を印刷する場合や、また、細い線条の導電線条用ペースト等を印刷する場合には、このような不具合が生じないが、大面積に印刷する場合は図18(b)のようになる。

【0006】また、スクリーン印刷ではインクの粘度を高くしないとインクが下に流れる。粘度を高くするには、分子量の大きな有機物を増やさなければならない。このようなインクが印刷された膜では、焼成の際、炭酸ガス、水、あるいは $N_2$ 等が蒸発してなくなり、膜として残らない。別の言い方をすると、焼成された膜が多孔質となるため、耐摩耗性、耐薬品性等が悪く、使用に耐えない。さらに、スクリーン印刷による製品は、非印刷面から見ると薄膜と着色セラミックカラーとの境界で光が反射し、薄膜の端部が目立つという欠点を有する。

【0007】本発明の目的は、従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解決すべくなされたものであり、ガラス基板上に塗布液を、フレキシ印刷法、ディップコート法、ロールコート法、スプレー法、メニスカスコート法、スピコート法またはフローカーテンコート法により塗布した後、光照射および／または乾燥した後、着色セラミックカラーインクおよび／または導電線条用ペーストを印刷し、その後、前記塗布方法により塗布された膜と、印刷された着色セラミックカラーインク層および／または導電線条用ペースト層とを同時に焼成することを特徴とする薄膜付窓ガラスの製造方法を提供する。

【0009】本発明は、また、ガラス基板上に着色セラミックカラーインクおよび／または導電線条用ペーストを印刷した後、乾燥および／または仮焼成した後、塗布液を、フレキシ印刷法、ディップコート法、ロールコート法、スプレー法、メニスカスコート法、スピコート法またはフローカーテンコート法により塗布し、その後、前記塗布方法により塗布された膜と、印刷された着色セラミックカラーインク層および／または導電線条用ペースト層とを同時に焼成することを特徴とする薄膜付窓ガラスの製造方法を提供する。

【0010】本発明における塗布液の塗布方法としては、低粘度の塗布液が塗布可能な方法が用いられ、たとえば、フレキシ印刷法、ディップコート法、ロールコート法、スプレー法、メニスカスコート法、スピコート法またはカーテンコート法を挙げられるが、大量の塗布液が必要でなく、コスト的に有利なフレキシ印刷法が特

に好ましい。以下、フレキシ印刷法を塗布液の塗布方法の代表として本発明について説明するが、その他の方法も用い得る。

【0011】本発明においてフレキシ印刷とは、弾性物質(ゴム、プラスチック等)の版材(フレキシ版)を用いた凸版輪転印刷のことをいう。図1は本発明において用いる平台フレキシ印刷機の一例の断面図である。フレキシ印刷においては、ドクターロール(ゴムロール)11とアニロックスロール(セラミックスロール)12が回転することにより、塗布液13が版胴10に巻きつけられたフレキシ版15上に均一に供給され、この版胴10が回転するとともにテーブル14上のガラス基板1が移動し、フレキシ版15からガラス基板1へ、塗布液が塗布される。フレキシ印刷においては、図1のように、版胴10にゴム凸版を巻きつけたロールで、常にガラス基板1と線接触の状態で印刷するので、連続的に均一な大面積印刷(ベタ印刷)が可能となる。

【0012】また、スクリーン印刷に比べて粘度の低い塗布液(20~120cps程度、25℃における値)が好適に使用できるため、レベリング(塗布された液の表面がむらなく均一になること)に要する時間が短かく、また、塗布液に分子量の大きな有機物を混ぜる必要がなく、ほとんどが室温近くで蒸発してしまう溶剤を用いることにより、膜焼成による重量変化が少なく、膜が多孔質になることもない。

【0013】本発明において、薄膜を形成するガラス基板1としてはソーダライムガラス板、熱線吸収ガラス板、着色ガラス板等が使用でき、特に限定されない。

【0014】塗布液13をフレキシ印刷した後、焼成するのが好ましい。焼成により溶媒が除去され、膜が緻密になり、膜質が向上し、また、ガラス基板との付着強度が高くなる。この焼成時に、ガラス基板の曲げ加工、強化加工等を同時に行ってもよい。こうすることにより生産性が大巾に増大する。また、曲げ加工においてはクラックが入りにくいという利点も有する。

【0015】本発明によって製造される薄膜2としては、熱線反射膜、無反射膜、通電加熱用導電膜、紫外線カット膜、ソーラーコントロール膜、電磁波遮蔽膜、電磁波透過膜、透明ガラスアンテナ用導電膜、ヘッドアップディスプレイのコンバイナー用の増反射膜、サンシェード用着色薄膜等が挙げられる。

【0016】本発明において、塗布液13として光によりゲル化する塗布液を使用すると、フレキシ印刷後に光照射することにより膜が硬化し、塗布した層にごみやチリが付着しにくくなり、良質な薄膜を生産性良く形成することができる。これにより、通常印刷された膜にごみやチリが付着しにくくするために膜を乾燥するが、このための設備および時間を省略でき、光を10秒~10分程度照射するだけでよくなる。したがって、次の焼成、曲げ、強化加工等の工程にスムーズに生産性良く移行で

きる。

【0017】光照射には、紫外線を用いるのが好ましく、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等が使用される。

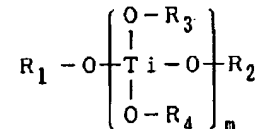
【0018】光はフレキシ印刷された膜に直接照射されるのが好ましい。というのはガラス基板を通して光を照射する場合には、光(特に紫外線)の一部がガラス基板に吸収され、光照射の効果が十分に得られない可能性があるためである。

【0019】本発明で使用する光によりゲル化する塗布液としては、キレート化剤と、キレート化剤の存在下で光によりゲル化される金属アルコキシドとを含む塗布液が挙げられる。かかる金属アルコキシドの例としては、Ti、In、Si、Zr、B、Ta、Snのうち少くとも1種のアルコキシドまたはこれらの混合物が挙げられる。

【0020】このチタンアルコキシドとしては、キレート化剤の存在下で、光照射によりゲル化し、焼成してTiO<sub>2</sub>を形成するものであればよく、チタンオクチレングリコレート(TOG)、テトラブチルチタネート(TBT)、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、ジメチルジベンチルチタネート等の下記の化1に示すような、テトラアルキルチタネートおよびこれらのオリゴマーが代表的なものとして挙げられる。なお、化1においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は夫々炭素数1~10のアルキル基で、mは10以下の自然数が好ましい。

【0021】

【化1】



【0022】また上記化合物のアルコキシ基がアルキル基と置換されたもの、例えばアルキルトリアルコキシタン等も使用可能である。

【0023】インジウムアルコキシドとしては、キレート化剤の存在下で光照射によりゲル化し、焼成してIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成するものであればよく、トリアルコキシインジウムおよびこれらのオリゴマーが代表的なものとして挙げられる。

【0024】ジルコニウムアルコキシドとしては、キレート化剤の存在下で光によりゲル化し、焼成によりZrO<sub>2</sub>を形成するものであればよく、テトラアルコキシジルコニウム、およびこれらのオリゴマーが代表的なものとして挙げられる。このほかアルキルトリアルコキシジルコニウム等も使用可能である。

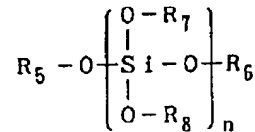
【0025】ケイ素アルコキシドとしては、キレート化剤の存在下で光によりゲル化し、焼成によりSiO<sub>2</sub>を

5

形成するものであればよく、テトラエチルシリケート、テトラブチルシリケート等の下記の化2に示すようなテトラアルコキシシランおよびこれらのオリゴマーが代表的なものとして挙げられる。なお、化2においてR<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>は夫々炭素数1~10のアルキル基で、nは10以下の自然数が好ましい。

【0026】

【化2】



【0027】また上記化合物のアルコキシ基がアルキル基と置換されたアルキルトリアルコキシシラン等も使用可能である。

【0028】タンタルアルコキシドとしては、キレート化剤の存在下で光によりゲル化し、焼成してTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を形成するものであればよく、ペンタアルコキシタンタルおよびこれらのオリゴマーが代表的なものとして挙げられる。このほか、アルキルテトラアルコキシタンタル等も使用可能である。

【0029】ホウ素アルコキシドとしては、キレート化剤の存在下で光によりゲル化し、焼成してB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成するものであればよく、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリ-*i*-プロポキシボロン、トリ-*n*-プロポキシボロン、トリ-*i*-ブトキシボロン、トリ-*n*-ブトキシボロン、トリ-*s*-ブトキシボロン、トリ-*t*-ブトキシボロン等が挙げられる。

【0030】錫アルコキシドとしては、キレート化剤の存在下で光によりゲル化し、焼成によりSnO<sub>2</sub>を形成するものであればよく、テトラアルコキシ錫、およびこれらのオリゴマーが代表的なものとして挙げられる。このほかアルキルトリアルコキシ錫も使用可能である。

【0031】これらTi, In, Si, Zr, B, Ta, Snの少なくとも1種のアルコキシドの種類や混合割合は、光学的には屈折率、発色性、機械的には耐摩耗性、化学的耐久性を考慮して決定すればよい。

【0032】もっともこれらの中でもチタンアルコキシド、ケイ素アルコキシドが入手の容易性からみても好ましい。この入手しやすいチタンアルコキシド、ケイ素アルコキシドに例をとってみると、屈折率はチタンアルコキシドを多量に用いると高くなり、ケイ素アルコキシドを多く用いると低くなる。

【0033】ホウ素アルコキシドも屈折率を下げるのに役立つ。塗布液に着色剤を添加する場合の発色性はチタンアルコキシドが優れている。低屈折率域で発色性を増すにはエチルシリケート(単量体)がよく、エチルシリケート40(エチルシリケート4量体)はあまり好ましくない。

6

【0034】耐摩耗性に着目すると、高屈折率域ではテトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート(TBT)が好ましく、チタンオクチレングリコレート(TOG)は比較的劣る。低屈折率域はエチルシリケート40、エチルシリケートとも優れていて、大きな差はない。

【0035】キレート化剤の存在下で光によりゲル化する金属アルコキシドとしては、以上に述べた以外の金属のアルコキシドを用いてもよい。

10 【0036】また、アルコキシドとしては、一部のアルコキシ基がアルキル基と置換されたものでもよい。

【0037】化学的耐久性もここに述べた物質を選ぶかぎりよく、後に述べるキレート剤、触媒の混合割合に依存する。

【0038】光によりゲル化する塗布液に含まれるキレート化剤としては、ケトン類が一般に使用できる。その代表的なものとしてアセチルアセトンがある。

【0039】例えばチタンアルコキシドのチタン原子に対してケトンの酸素原子は最大4個まで配位するので、チタン原子1個に対してケトンの酸素原子が4個というのが理想的であるが、テトラアルコキシシラン等や着色剤を混合して使用するのでチタンアルコキシドのチタン1個に対してケトンの酸素原子が1.5~10個程度になるように混合すればよい。

【0040】具体的には、テトラブチルチタネートとアセチルアセトンとの組合せでは、アセチルアセトンは2個のケトン基を有するので、テトラブチルチタネート1モルに対してアセチルアセトンを0.8モル~5モル程度に混合すればよい。

30 【0041】光によりゲル化する塗布液を構成する溶剤としては、上述の金属アルコキシド、キレート化剤等が溶解するものであれば使用できる。具体的にはアルコール系、グリコール系、セルソルブ系、カルピトール系等がある。

【0042】上述の金属アルコキシドは溶媒中の水分により加水分解され、乾燥により、脱水縮合、重合し、ゲル化するが、キレート化剤と光により、これが急速に促進されると考えられる。

40 【0043】本発明ではかかる反応をさらに促進させるために必要な触媒を塗布液に添加するのが好ましい。具体的には硝酸、酢酸、塩酸、スルホン酸等が使用できる。

【0044】この中で塗布液に着色剤を添加する場合、塩酸を使用すると最も発色がよく、得られた着色薄膜の可視光透過率(T<sub>v</sub>)が下る。これは本発明に用いられるほとんどすべての着色剤に当てはまる。2mm厚の基板ガラス(T<sub>v</sub>91%)にT<sub>v</sub>約70%の着色薄膜をつけた場合、T<sub>v</sub>の差は3~5%におよび一見して明らかである。

50 【0045】本発明においては、塗布液13に着色剤を

添加した塗布液を用いることにより、着色薄膜2を形成できる。

【0046】本発明で薄膜2を着色せしめる着色剤としては、Pd、Au、Pt、Rh、Ru、Ni、Co、Feまたはこれらの化合物のうち少なくとも1種が適当である。これらの物質は、 $TiO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $SnO_2$ のうち少なくとも1種を主成分とする薄膜の中に、金属コロイド状として、または酸化物等の化合物として、分散されているものと考えられる。これらの着色剤を添加するための着色原料としては、塩化パラジウム、塩化金酸、塩化ロジウム等の塩化物が適当であるが、安定かつ可溶性化合物であれば上記に限定されない。Ni、Co、Feの場合は、硝酸塩として塗布液に添加するのが好ましい。

【0047】本発明における着色セラミックカラーインクは、特に限定されず、ガラス基板上で遮光層として機能できるものであれば良く、顔料成分とガラスフリットとを含むペースト（インク）などが用いられる。また、その塗布方法としては、特に限定されず、スクリーン印刷法などが用いられる。

【0048】本発明においては、フレキシ印刷によって塗布液13をガラス基板1に塗布するので、パターンを有するフレキシ凸版を用いれば、自動的にパターンをもって塗布液13を塗布し、パターンを有する薄膜を形成することができる。

【0049】一方、上述したように、フレキシ印刷は、大面積にわたるベタ印刷も良好に行えるため、光によりゲル化する塗布液を含む塗布液を用いる場合には、所望に応じ、大面積にフレキシ印刷した後、マスクを用いて部分的に光照射させ、現像することによりパターンを有する薄膜を形成することもできる。

【0050】また、フレキシ印刷を複数回行って多層膜を形成し、最後に光照射、現像することにより、パターンをもった多層膜を形成することも可能である。さらに、1層印刷ではひび割れができてしまい、作成困難な2000Å以上の無着色の透明膜に適用できる。

【0051】以下、パターンを有する薄膜を形成する工程をフレキシ印刷法を用いる場合について説明する。

【0052】上記光によりゲル化する塗布液をフレキシ印刷法により基板上に塗布して、フレキシ印刷された膜を形成する。その後、通常はある程度加熱保持して、さわった際に付着しない程度に、乾燥させるか、ごくわずかに光照射させるのが好ましい。こうすることにより、次に用いるマスクの汚れが付着するのを防ぎ、かつマスクと基板の距離を小さくし、高い精度で正確にパターン形成が行える。

【0053】次いでマスクを用いて該フレキシ印刷された膜を部分的に光照射させる。この光照射により、光が当たった所は化合物中のゲル化が進み、Si-O-S

i、Ti-O-Ti等の結合ができる。これにより、光の当たった場所と当たらない場所では、フレキシ印刷された膜の溶解性に差を生じる。

【0054】次いで、アルコールやアルカリ水溶液、水等による現像処理することにより、未光照射部分を除去でき、所望のパターンを形成することができる。かかるフレキシ印刷された膜付基板は紙をはさんでパレットに詰め、長距離のトラック輸送、切面とり洗浄に耐える強度を有している。このため合理的な生産ラインを組むことができる。

【0055】さらに、かかるフレキシ印刷された膜を加熱して焼成するのが好ましい。焼成により溶媒等が除去され緻密な膜になり膜質が向上し、またガラス基板との付着強度が高くなる。この加熱時に曲げ加工、強化加工等を同時に行ってもよい。

【0056】本発明においては、上述したように、フレキシ印刷された膜をパターンをもって印刷し、全体を光照射して、パターンを有する薄膜を形成することも可能である。具体的には、基板上に、上述の光によりゲル化する塗布液をフレキシ印刷機でパターンをもって塗布し、フレキシ印刷された膜を形成し、次いで、全体を光照射し、所望により、さらに乾燥するのが好ましい。

【0057】上述の光（紫外線）照射時間、加熱時間は生成する着色薄膜の特性を考慮して決めればよい。光（紫外線）は10秒～10分、加熱は1～60分、加熱温度は120～680℃程度が好ましい。

【0058】また、UV光照射により、着色薄膜の耐薬品性が向上することがある。特に、Pt系やPd系の膜の場合にはこの効果が顕著である。

【0059】以上のようにして、所望の透過色、所望の反射色を有する着色薄膜を容易に製造できる。

【0060】この膜の膜厚は、用途や要求される特性によって異なるが100Å～2000Å程度の範囲であれば使用できる。これは100Å以下の厚味では膜としての十分な機能を発揮できないため好ましくなく、2000Åを超えると製造時にひび割れを生じやすくなるためである。さらに厚い膜を望む場合は、必要に応じて重ねて着色薄膜を作ることでも可能であるし、基板の裏側に着色薄膜を付けて濃い着色基板を得ることもできる。

【0061】次に各種着色薄膜の組成について述べる。着色薄膜の好ましい組成の一例として、 $TiO_2$  5～95wt%、 $SiO_2$  0～90wt%、Pd（酸化物PdOに換算した値）5～75wt%が挙げられる。可視透過光の主波長は577nm付近の黄色である。可視光透過率 $T_v$ はPdの濃度、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ の割合に応じて86～45%である（基板のガラスは白色2mm厚で可視光透過率 $T_v$ は90.5%である。以下に使用する基板ガラスはすべてこれを使用する）。

【0062】可視反射光の主波長は透過光と近い値で黄色味をおびている。可視光反射率 $R_v$ は9%～38%



で、組成に応じて変化する。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  の比、 $\text{PdO}$  含有量が高い程高反射率が得られる。この傾向は後述する他の着色剤の場合にも共通する。

【0063】膜厚の調節は主に塗布液中にしめる酸化物と着色剤金属または着色剤金属酸化物の重量百分率（固形分濃度と呼ぶ、この場合  $(\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{PdO}) / (\text{塗布液重量})$ ）で調節する。この系の組成では固形分濃度3.5～8.85%が適当である。溶剤の量のみで調節し、キレート剤、触媒は変えなくてよい。この傾向は後述する他の着色剤にも共通する。

【0064】膜厚が約900Åを超えると耐擦傷性（テーパー摩耗試験、摩耗輪、CS-10F、荷重500gr、100回転摩耗、ヘイズの変化 $\Delta H = 1.0\%$ 以下を基準とした）が悪くなる。この傾向は後述する他の着色剤にも共通する。

【0065】一方、膜厚が約150Åを下まわるようになると、耐薬品性（1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  に室温で48時間浸漬後、初期可視光線透過率 $T_{v0}$ が65%以上の場合には $T_v$  の変化 $\Delta T_v$  が1%以下、 $T_{v0}$ が65%以下の場合には $\Delta T_v$  が2%以下を基準（A）とした。さらに1N-NaOHに室温で48hr浸漬後 $T_{v0}$ が65%以上の場合には $\Delta T_v$  が1%以下、 $T_{v0}$ が65%以上の場合には $\Delta T_v$  が2%以下を基準（B）とした。基準（A）と（B）を同時に満足することを耐薬品性の目安とした）が劣るようになる。この耐薬品性も後述する他の着色剤を使用した着色薄膜の場合に共通する傾向である。

【0066】この着色薄膜中にしめる着色剤の濃度を上げた場合の問題点について述べる。この場合 $\text{PdO} / (\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{PdO})$  を75%以上にすると、 $\text{PdCl}_2$  が塗布液中に溶解しにくくなり保存中に固体が塗布液から析出したりする。また、塗布液に $\text{PdCl}_2$  を溶解させるには $\text{HCl}$ を必要とする。 $\text{PdCl}_2$  1重量部に対して $\text{HCl}$  2重量部以上を使用し、かつ $\text{PdCl}_2$  および $\text{HCl}$ を混合後、少なくとも15分間攪拌しながら保つのがよい。一方、 $\text{PdO}$ 含有量を増すとチタンアルコキシド、ケイ素アルコキシドは減少し、アルコキシドに対し触媒（ $\text{HCl}$ ）の割合が多くなり、塗布液として使用する前にアルコキシドがゲル化する。したがって $\text{PdO}$ をこの着色薄膜中75%を超えて使用することはむずかしい。 $\text{HCl}$ をほかの硝酸、酢酸に置き換えても溶解しない。

【0067】この $\text{PdCl}_2$ を含む感光性材料は、光照射させてから焼成すると、光照射させずに焼成したものより $T_v = 70\%$ あたりで3%低い値を示す。

【0068】次に他の例としてAuを着色剤として用いる場合について述べる。着色薄膜の好ましい組成として

は $\text{TiO}_2$  85～3wt%、 $\text{SiO}_2$  40～0wt%、 $\text{Au}$  5～60wt%の範囲である。この着色薄膜の透過可視光の主波長は490～430nmの青～赤紫である。可視光透過率 $T_v$ は86～40%で膜厚、Au濃度、 $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2$ の比により調節できる。反射可視光の主波長は470nmの青から620nmの赤、446nmの赤紫を示すことがある。反射率は10～25%程度である。この可視光反射色は可視光透過光の補色の関係にあり、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、Auの割合および膜厚により変化する。とくにAuを20wt%以上を超えるあたりから反射光の赤味が著しくなる。

【0069】また、膜の屈折率が高い $\text{TiO}_2$  リッチな組成では青に発色し、膜の屈折率が低い $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  がリッチな組成ではピンクに発色する。この場合、液塗布後、成膜前に紫外線を照射することにより発色のトーンが変わる。

【0070】Auを着色剤とするこの着色薄膜においては光照射後焼成すると、可視透過光の主波長が421nmの紫色になったり660nmの赤になることもある。また色純度が低くニュートラルに近い色調の変った商品となり得る。

【0071】一般にAuで着色した膜は、1～5wt%の $\text{P}_2\text{O}_5$ を $\text{H}_3\text{PO}_4$ の形で加えることにより耐擦傷性を向上させることができる。この傾向は他の着色剤にも適用できる。耐薬品性は前述の規準内にある。

【0072】着色原料として用いる塩化金酸は潮解性があり、20%のヘキシレングリコール溶液として用いるのが便利である。塗布液を調合するにはめんどろなことはなく、この塗布液の保存安定性はよく、3ヶ月室温に保存しても使用可能である。しかしこの種の物質は冷暗所に保存するのが望ましい。

【0073】Auを着色剤として用いる場合、 $\text{TiO}_2$ を $\text{ZrO}_2$ で、また、 $\text{SiO}_2$ を $\text{TiO}_2$ で置き変えて $\text{ZrO}_2$  85～3wt%、 $\text{TiO}_2$  40～2wt%、 $\text{Au}$  5～60wt%としても、上に述べた個々の性能に大きな変化はない。

【0074】次に着色剤としてPdとAuを混合して用いる場合について述べる。組成としては $\text{TiO}_2$  5～95wt%、 $\text{SiO}_2$  0～90wt%、 $(\text{Au} + \text{Pd})$ （PdについてはPdO換算として計算）5～80wt%で、AuとPdの比は任意に選ぶことができる。各性能はすでに述べたPd、Auを着色剤とした着色薄膜の中間にある。その光学的特性は表1に示す。

【0075】

【表1】

着色薄膜組成					
TiO <sub>2</sub> (wt%)	24	24	24	24	24
SiO <sub>2</sub> (wt%)	16	16	16	16	16
Pd(PdO換算) (wt%)	50	40	30	20	10
Au (wt%)	10	20	30	40	50
感光性材料 固形分濃度 (wt%)	6.5	5	5	5	5
可視透過光					
透過率 (%)	54.4	57	63.6	57.2	51.7
主波長 (nm)	578.3	577.8	576.4	576.9	573.5
色純度 (%)	13.6	10.0	6.4	5.7	2.2
可視反射光					
透過率 (%)	30.2	23.3	17.9	20.4	20.2
主波長 (nm)	547.7	487.3	482.2	485.5	558.7
色純度 (%)	2.7	3.5	5.9	2.0	0.2

【0076】耐摩擦傷性はPd-Auの含有割合に応じて変化する。化学的耐久性は特に問題はない。この系の塗布液は冷暗所に保管すれば3ヶ月は使用可能である。室温で保管すると1ヶ月で黄濁の沈殿が生じ使用できなくなる。(Au+Pd)を60重量%以上にすると保存安定性は劣り、7日以内に使うのが好ましい。

【0077】次にPtを着色剤として用いる場合について述べる。着色薄膜の好ましい組成としてはTiO<sub>2</sub> 3～90wt%、SiO<sub>2</sub> 0～48wt%、Pt 10～70wt%が挙げられる。可視透過光の主波長は575nm付近のグレーで、T<sub>v</sub>は32～85%程度である。R<sub>v</sub>は10～33%程度である。反射光の色純度が低くニュートラルになりやすい傾向がある。

【0078】Ptを着色剤とする場合は光照射による効果が顕著であり、光照射後焼成した着色薄膜の発色がよく、かつ耐擦傷性、耐薬品性に優れている。また塗布液中のキレート剤、触媒の量がふえても均一な着色薄膜が得られる。光照射を省略するといずれの性能も劣り、着色薄膜が焼成中にうろこ状にはがれることすらある。この傾向は着色薄膜のPt含有量が高い場合に著しい。

【0079】着色原料としての塩化白金酸の濃度を上げると、すなわち着色薄膜の組成としての白金の濃度を60wt%以上にすると、生成した膜に額ぶち(膜の端部の液組成が平面方向に分離変化し、膜厚が局部的に厚くなり、ふちが浮き上がって目立つ状態)が生じる。これを防ぐために少量の界面活性剤を用いる。この界面活性剤としてはシリコン系、またはフッ素系のものがよい。リン酸も同様の働きが認められる。

【0080】着色原料としての塩化白金酸は潮解性があるので、ヘキシレングリコール20%の溶液として使う\* 50

\*のが便利である。また塗布液の保存安定性はよく室温で3ヶ月保存しても使用できる。しかし冷暗所に保管するのが望ましい。

【0081】Ptの一部をAuで置き換えて、TiO<sub>2</sub> 3～90wt%、SiO<sub>2</sub> 0～48wt%、Pt+Au 10～80wt%の着色薄膜も好ましく使用できる。

【0082】次にRhを着色剤として用いる場合について述べる。着色薄膜の好ましい組成としてはTiO<sub>2</sub> 3～90wt%、SiO<sub>2</sub> 0～40wt%、Rh(RhO換算) 5～60wt%が挙げられる。着色薄膜の可視透過光の主波長は575nm付近の黄色で、可視光透過率T<sub>v</sub>は49～85%であり、反射光は膜が厚くなるにつれて白～黄色味をおびる。

【0083】着色原料の塩化ロジウムは塗布液に今まで使用してきた薬品に溶解しにくいので、塩化ロジウムと同重量のエタノールに溶解させたあとヘキシレングリコールと混合するのがよい。この塗布液は保存安定性はよい。室温で3ヶ月保存しても使用できる。

【0084】次にRuを着色剤として用いる場合について述べる。着色薄膜の好ましい組成としてはTiO<sub>2</sub> 0～80wt%、SiO<sub>2</sub> 8～90wt%、RuO<sub>3</sub> 10～60wt%が挙げられる。着色薄膜の可視透過光の主波長は574nm付近の黄色で、可視光透過率T<sub>v</sub>は62～85%であり、反射光は膜が厚くなるにつれて白～黄色味をおびる。

【0085】感光剤の塩化ルテニウムは、同重量のエタノールに溶解させてから、次にヘキシレングリコールを混合して所定の割合の塗布液にするのがよい。触媒としてHNO<sub>3</sub>を使用すると、塗布液を調合した後、数分で発熱し褐色の気体を発生して化学変化する。触媒として

HC1, CH<sub>3</sub>COOHを用いると、このような変化は起こらない。この塗布液は保存安定性はよく、室温で3ヶ月保存しても使用できる。

【0086】本発明で得られる薄膜2は次のような用途が期待できる。自動車用にあつては図2(a)のようなシェードバンドとして使用できる。部分的にくりぬきパターン(抜き文字)3や、装飾用模様も入れられる。図2(b)のように装飾用の文字、模様が入れられる。図2(c)のように全面に模様がつけられる。図2(d)のように全部に色をつけることができる。抜き文字ももちろん入れられる。図2(c)(d)の薄膜2を形成した部分の可視光線透過率は70%以上であることが好ましい。図2はフロント窓、リヤ窓を想定してえがいたが、サンルーフ窓やサイド窓などにも展開できる。

【0087】一般家庭用にあつては、図3(a)のように日よけ付き窓に適用できる。図3(b)のように一部が透明になるよう加工もできる。図3(c)のように透明着色模様付板ともいえる使い方も可能である。図3(d)のようにふすまと同じような模様もできる。

【0088】ビルの外壁にも、図4(a)のような基板の組合せにより、図4(b)のような模様をビルの外壁面に設けることができる。

【0089】図5のように、車の複数の窓ガラスに本発明により着色薄膜2を形成し、着色帯が連続して見えるように、特に全周にわたりシェードバンドが形成されているようにすることもできる。また、本発明の窓ガラス4はサンルーフ窓ガラスやプライバシーウィンドーにも適用できる。

【0090】本発明の特徴のひとつであるパターンニングを生かすと、いわゆるぼかし、グラデーションが可能である。薄膜2の厚さ、色調は変えないが、印刷する部分の単位面積あたりの印刷面積を変えることにより実現できる。例えば、図3(a)において日よけ部分と他の部分の境界、窓の図3(b)の周囲と中央部の境界、図2(a)等の窓中央部のパターンと他の部分の境界、自動車の窓でシェードバンドと他の部分の境界等にグラデーションを形成できる。

【0091】本発明の薄膜を施した窓には、着色セラミックカラーインクを焼き付けてなる着色セラミックカラープリント6を形成する。代表的な例としては、自動車用窓ガラス4が挙げられる。以下、その製造工程について、図6を参照しながら説明する。

【0092】薄膜2と着色セラミックカラープリント6をかねそなえた窓ガラスは図6の(a)、(b)または(c)の工程で製造できる。

【0093】着色セラミックカラーインク26をスクリーン印刷した後、塗布液13のフレキシ印刷の前に仮の焼成(約600℃程度)をすると、長距離へだてた工場等に輸送し、次の工程前に洗浄することができる(図6(b)参照)。

【0094】着色セラミックカラーインク26をスクリーン印刷した後、塗布液のフレキシ印刷の前に乾燥(80~200℃、4~10分程度)のみの場合は、次工程が同一工場内の運搬の場合に適する。この場合は、次工程の前に洗浄することはできないが、工程が簡単で低コストで生産できる利点がある(図6(a)参照)。

【0095】(a)や(b)において、フレキシ印刷された膜の焼成と同時に強化かつ/または曲げ加工(約600~670℃)を行うと、工程が簡単になり生産性が向上するので好ましい(A'またはB'法)。

【0096】図6(c)は、先に塗布液13をフレキシ印刷した後、着色セラミックカラーインク26を印刷する場合である(CおよびC'法)。最後の工程をA法やB法のように焼成工程と強化かつ/または曲げ工程と分けて行うこともできる。

【0097】本発明において用いる着色セラミックカラーインク26としては、CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の無機顔料とガラスフリットに有機バインダー等を加えて混練し、ペースト状にしたものが好ましく使用できる。着色セラミックカラープリント6は、この着色セラミックカラーインク26を焼成することでガラス基板に焼付けられてなるものである。

【0098】本発明の薄膜を施した窓には、防曇、融氷を目的とした加熱用導電線条やアンテナ用の導電線条7を形成することもできる。

【0099】図7(a)~図12(a)は本発明の導電線条付窓ガラス8の平面図、図7(b)~図11(b)は各々図7(a)~図12(a)の部分拡大断面図である。1はガラス基板、6は着色セラミックカラープリント、7は導電線条、2は薄膜である。本発明の導電線条付窓ガラスの製造工程を示す説明図を図13(a)、(b)、(c)に示す。以下これらについて説明する。

【0100】図13(a)に示す製造工程では、図7, 8に示す導電線条付窓ガラス8を製造できる。すなわち、ガラス基板1に導電線条用ペースト27をスクリーン印刷等により塗布し、乾燥する(80~200℃、4~10分程度)。所望により、導電線条用ペースト27を印刷する前に、着色セラミックカラーインク26をスクリーン印刷等により塗布し、乾燥してもよい(80~200℃、4~10分程度)。

【0101】次に塗布液13をフレキシ印刷等により塗布し、次いで着色セラミックカラーインク26や導電線条用ペースト27と同時に焼付けて薄膜2を形成し、導電線条付窓ガラス8を形成する。その後、かかる導電線条付窓ガラス8に強化および/または曲げ加工を施すこともできる。この製造工程は、図13(a)のA法である。

【0102】光によりゲル化する塗布液を塗布液として用いる場合には、焼成前にフレキシ印刷された塗布液を

光照射および／または乾燥して表面にゴミやチリが付着しにくくするのが好ましい。このA法において、フレキシソ印刷された層の焼成と、強化および／または曲げ加工を同時に行うこともできる(A'法)。このA'法は製造工程が簡単で、より低コストな方法である。

【0103】図7、図8に示す製品は、図13(b)の工程でも製造できる。着色セラミックカラーインク26をスクリーン印刷等により塗布し、乾燥後、導電線条用ペースト27をスクリーン印刷等により塗布し、乾燥する。これをガラスがそらない程度の高温(約600℃)で仮の焼成をし、焼付けて着色セラミックカラープリント6および導電線条7を形成する。しかる後、洗浄後、塗布液13をフレキシソ印刷により塗布し、次いで焼成して薄膜2を形成し導電線条付窓ガラス8を形成する。これ以外は図13(a)(A)法と同様である(以上が図13(b)のB法)。

【0104】また、図13(a)A'法と同様に、フレキシソ印刷された層の焼成と、強化および／または曲げ加工を同時に行うこともできる(図13(b)のB'法)。

【0105】図9、図10、図12に示す製品は先に薄膜2を形成し、その後に着色セラミックカラープリント6、導電線条7を形成して導電線条付ガラス8を形成する場合を示す。製造工程は図13(c)および図14に示す。

【0106】図12のように、薄膜2がガラス基板1の端部までは形成されない場合、図13(c)の工程で製造すると、薄膜2が形成されていない側(車外側)から見たとき、着色セラミックカラープリント6を背景にして薄膜2の端部が目立って見えることが多い。

【0107】そこで、図14の工程で図12のような製品を製造すると、塗布液がフレキシソ印刷された層と、着色セラミックカラーインクとが同時に焼成されるため、薄膜2と着色セラミックカラープリント6の両者の境界で光が反射しにくくなるので、薄膜2の端部が目立たない。よって、図13の方法による場合とは、異なったデザインが表現できる。

【0108】図14の工程において、導電線条用ペースト印刷前の焼成を省略して、最後の焼成のみにすると、薄膜2に曇が生じる等、外観上優れた製品ができない可能性がある。よって、図14そのままの工程のほうが好ましい。図13(c)や図14の工程では、図13(a)A法や(b)B法のように、焼成と、強化および／または曲げ加工を分けて行うこともできる。

【0109】図13のB法、B'法、C法の製造工程では、図11(a)、図11(b)に示すような、着色セラミックカラープリント6、導電線条7が形成された側と反対側に薄膜2が形成された導電線条付窓ガラス8も製造できる。

【0110】本発明では上述したようにパターンニングが

容易にできるので、図15に示すようなくりぬきパターン(抜き文字)3を形成してデザイン性をだしたり、着色薄膜を形成する場合、図16に示すように境界線にグラデーション(ガラス基板の単位面積あたりの着色薄膜2が形成された面積が、着色薄膜の周辺部において漸次減少する部分)などを形成することができる。

【0111】

【実施例】

【実施例1】ガラス基板として可視光透過率76%の4mm厚のグレイフロートガラスを用いた。これを洗浄後、後述する光によりゲル化する塗布液をフレキシソ印刷し、感光性着色薄膜材料層を形成し、コンベア上に設置した水銀灯によりUV光を照射して光照射させ、その後630℃に保ったコンベア炉に6分通過させ仮の焼成をした。この上に着色セラミックカラーインクをスクリーン印刷し乾燥した。その後加熱して(600℃)焼成し、風冷強化した。

【0112】光によりゲル化する塗布液としては、以下に示す組成を用いた。

20	テトライソプロピルチタネート	: 38.0	重量部、
	アセチルアセトン	: 12	重量部、
	塩酸	: 72	重量部、
	ヘキシレングリコール	: 356	重量部、
	塩化パラジウム(PdCl <sub>2</sub> )	: 36.1	重量部、
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	: 0.1	重量部。

【0113】着色薄膜部分は黄色で測色結果を以下に示す。可視光透過率42.7%、主波長588.2nm、色純度20.2%、可視光反射率24.9%、主波長568.1nm、色純度6.7%。なお、反射率は着色薄膜の反対側から測定した。着色薄膜も着色セラミックカラープリントも高付着力でガラス基板に焼付いており、耐擦傷性も高く、剥離の心配は全くなかった。

【0114】【実施例2】4mm厚グレイガラス(可視光透過率76%)のガラス基板1を切断、面取りした着色セラミックカラーインク26をスクリーン印刷・乾燥(120℃、10分)し(図17(a))、さらに導電線条用ペースト27をスクリーン印刷し・乾燥(120℃、10分)した(図17(b))。

【0115】光によりゲル化する塗布液としては、以下に示す組成を用いた。

40	テトライソプロピルチタネート	: 36.09	重量部、
	エチルシリケート(4量体)	: 1.34	重量部、
	アセチルアセトン	: 21	重量部、
	塩酸	: 61	重量部、
	ヘキシレングリコール	: 332.4	重量部、
	ヘキサクロロ白金酸(H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ・6H <sub>2</sub> O)	: 66.72	重量部、
	水	: 30	重量部、
	フッ素系界面活性剤	: 0.8	重量部。

【0116】これを図17(b)のガラス基板の導電線

条用ペースト27等が印刷された側にフレキシ印刷して、フレキシ印刷された膜を形成し、水銀灯で1分間紫外線を照射して大気中で光照射させ、後120℃のオーブンで10分乾燥し、次いで650℃に加熱して焼成して同時に曲げおよび強化し、導電線条7を覆って着色薄膜2が形成されている図8のような導電線条付きガラスを作った。この着色薄膜2部分の測定結果は、可視光透過率30.1%、主波長581nm、色純度9.4%（ブロンズ色）、可視光反射率18.8%、主波長577.7nm、色純度2.8%（ブロンズ色がかった白色）であった。なお、反射率は着色薄膜の反対側から測定した。導電線条7、着色セラミックカラープリント6、着色薄膜2は高付着力でガラス基板1に密着しており、耐久性を有していた。

【0117】[実施例3] 4mm厚グレーガラス（可視光透過率76%）のガラス基板1を切断、面取り洗浄した板に下記の光によりゲル化する塗布液をフレキシ印刷した。これを光照射かつ仮の焼成をした。これを洗浄（輸送で汚れた部分）して着色セラミックカラーインク26をガラス基板の周辺部にスクリーン印刷し、乾燥した。さらに導電線条用ペースト27をスクリーン印刷・乾燥し、これを曲げ加工と同時に焼成して、図9に示すような導電線条付き着色薄膜8を形成した。

【0118】

テトライソプロピルチタネート：24.06重量部、  
エチルシリケート（4量体）：0.89重量部、  
アセチルアセトン：10重量部、  
塩酸：20重量部、  
ヘキシレングリコール：435.35重量部、  
ヘキサクロロ白金酸（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）：37.78重量部  
塩化金酸（ $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）：29.66重量部、  
フッ素系界面活性剤：0.47重量部、  
リン酸：0.25重量部。

【0119】その結果、着色薄膜2が形成され、その上から導電線条が焼きつけられた導電線条付きガラスの着色薄膜部分の光学特性は、可視光透過率28.3%、主波長579nm、色純度7.0%（ブロンズ色）、可視光反射率17.2%、主波長499.7nm、色純度0.9%（青味がかった白色）であった。なお、反射率は着色薄膜の反対側から測定した。着色薄膜2、着色セラミックカラープリント6、導電線条7は、実施例1と同様の高付着力でガラス基板に形成され高耐久性を有していた。

【0120】[実施例4] 以下に示す組成の光によりゲル化する塗布液を用いた他は実施例1と同様に行った。テトライソプロピルチタネート：30.4重量部、エチルシリケート（4量体）：14.2重量部、アセチルアセトン：8.0重量部、塩酸：60.0重量部、

ヘキシレングリコール：379重量部、  
塩化パラジウム（ $\text{PdCl}_2$ ）：31.0重量部。

【0121】着色薄膜部分の測定結果は、可視光透過率59.3%、主波長576.9nm、色純度15.9%、可視光反射率30.9%、主波長580.5nm、色純度13.3%であった。着色薄膜も着色セラミックカラープリントも高付着力でガラス基板に焼付いており、耐擦傷性も高く、剥離の心配は全くなかった。

【0122】[実施例5] 以下に示す組成の光によりゲル化する塗布液を用いた他は実施例1と同様に行った。

テトライソプロピルチタネート：64.6重量部、  
エチルシリケート（4量体）：30.26重量部、  
アセチルアセトン：34.0重量部、  
塩酸：64.1重量部、  
ヘキシレングリコール：436重量部、  
塩化金酸（ $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）：11.1重量部。

【0123】着色薄膜部分の測定結果は、可視光透過率72.0%、主波長484.1nm、色純度2.6%、可視光反射率16.1%、主波長446.2nm、色純度3.0%であった。着色薄膜も着色セラミックカラープリントも高付着力でガラス基板に焼付いており、耐擦傷性も高く、剥離の心配は全くなかった。

【0124】[実施例6] 以下に示す組成の光によりゲル化する塗布液を用いた他は実施例1と同様に行った。

テトライソプロピルチタネート：51.9重量部、  
テトラエトキシジルコニウム：32.2重量部、  
アセチルアセトン：32.0重量部、  
塩酸：60.1重量部、  
ヘキシレングリコール：404.1重量部、  
塩化金酸（ $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）：13.35重量部。

【0125】着色薄膜部分の測定結果は次の通りであった。可視光透過率66.5%、主波長490.2nm、色純度3.3%、可視光反射率19.4%、主波長451.1nm、色純度7.0%。着色薄膜も着色セラミックカラープリントも高付着力でガラス基板に焼付いており、耐擦傷性も高く、剥離の心配は全くなかった。

【0126】[実施例7] 以下に示す組成の光によりゲル化する塗布液を用いた他は実施例1と同様に行った。

テトライソプロピルチタネート：12.66重量部、  
エチルシリケート（4量体）：35.6重量部、  
アセチルアセトン：25.0重量部、  
塩酸：75.0重量部、  
ヘキシレングリコール：295.3重量部、  
塩化パラジウム（ $\text{PdCl}_2$ ）：12.9重量部、  
塩化金酸（ $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）：18.5重量部。

【0127】着色薄膜部分の測定結果は、可視光透過率51.2%、主波長577.2nm、色純度6.0%、可視光反射率25.9%、主波長569.1nm、色純度4.0%であった。着色薄膜も着色セラミックカラープリントも高付着力でガラス基板に焼付いており、耐擦

傷性も高く、剥離の心配は全くなかった。

【0128】〔実施例8〕以下に示す組成の光によりゲル化する塗布液を用いた他は実施例1と同様に行った。

テトライソプロピルチタネート： 12.7重量部、  
エチルシリケート（4量体）： 105.6重量部、  
アセチルアセトン： 40.0重量部、  
塩酸： 20.0重量部、  
ヘキシレングリコール： 717重量部、  
ヘキサクロロ白金酸（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）： 94.4重量部。

【0129】着色薄膜部分の測定結果は、可視光透過率80.1%、主波長574.5nm、色純度3.0%、可視光反射率11.7%、主波長495.7nm、色純度2.1%であった。着色薄膜も着色セラミックカラープリントも高付着力でガラス基板に焼付いており、耐擦傷性も高く、剥離の心配は全くなかった。

【0130】〔実施例9〕以下に示す組成の光によりゲル化する塗布液を用いた他は実施例1と同様に行った。

テトライソプロピルチタネート： 50.6重量部、  
アセチルアセトン： 18.0重量部、  
塩酸： 50.0重量部、  
ヘキシレングリコール： 427重量部、  
塩化ロジウム（ $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）： 47.3重量部、  
エタノール： 47.3重量部。

【0131】着色薄膜部分の測定結果は、可視光透過率49.5%、主波長575.0nm、色純度12.3%、可視光反射率28.1%、主波長577.5nm、色純度16.7%であった。着色薄膜も着色セラミックカラープリントも高付着力でガラス基板に焼付いており、耐擦傷性も高く、剥離の心配は全くなかった。

【0132】〔実施例10〕以下に示す組成の光によりゲル化する塗布液を用いた他は実施例1と同様に行った。

テトライソプロピルチタネート： 38重量部、\*

テトライソプロピルチタネート 37.8重量部、  
エチルシリケート（4量体） 0.89重量部、  
アセチルアセトン 10重量部、  
ヘキシレングリコール 321.6重量部、  
塩酸 50重量部、  
リン酸 1.1重量部、  
塩化金酸（ $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ） 37.8重量部、  
ヘキサクロロ白金酸（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ） 29.7重量部。

【0137】着色薄膜部分の測定結果は、可視光透過率39.3%、主波長571.6nm、色純度1.6%、可視光反射率20.6%、主波長578.1nm、色純度7.2%であった。着色薄膜も着色セラミックカラープリントも高付着力でガラス基板に焼付いており、耐擦傷性も高く、剥離の心配は全くなかった。

【0138】

【発明の効果】ガラス基板上に塗布液を、フレキシ印刷※50

\*エチルシリケート（4量体）： 17.8重量部、  
アセチルアセトン： 33.4重量部、  
ヘキシレングリコール： 566.8重量部、  
塩酸： 33.4重量部、  
塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）： 39.4重量部、  
エタノール： 39.4重量部。

【0133】着色薄膜部分の測定結果は、可視光透過率72.5%、主波長574.0nm、色純度5.2%、可視光反射率12.2%、主波長480.8nm、色純度10.0%であった。着色薄膜も着色セラミックカラープリントも高付着力でガラス基板に焼付いており、耐擦傷性も高く、剥離の心配は全くなかった。

【0134】〔実施例11〕以下に示す組成の光によりゲル化する塗布液を用いた他は実施例1と同様に行った。

テトライソプロピルチタネート： 36.1重量部、  
エチルシリケート（4量体）： 1.34重量部、  
アセチルアセトン： 21重量部、  
ヘキシレングリコール： 358.6重量部、  
塩酸： 61重量部、  
水： 30重量部、  
弗素系界面活性剤： 8.2重量部、  
ヘキサクロロ白金酸（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）： 66.1重量部。

【0135】着色薄膜部分の測定結果は、可視光透過率38.1%、主波長579.4nm、色純度8.9%、可視光反射率31.6%、主波長536.9nm、色純度1.1%であった。着色薄膜も着色セラミックカラープリントも高付着力でガラス基板に焼付いており、耐擦傷性も高く、剥離の心配は全くなかった。

【0136】〔実施例12〕以下に示す組成の光によりゲル化する塗布液を用いた他は実施例1と同様に行った。

※法、ディップコート法、ロールコート法、スプレー法、メニスカスコート法、スピンコート法またはフローカーテンコート法により塗布した後、光照射および／または乾燥した後、着色セラミックカラーインクおよび／または導電線条用ペーストを印刷し、その後、前記塗布方法により塗布された膜と、印刷された着色セラミックカラーインク層および／または導電線条用ペースト層とを同時に焼成した製品、あるいは、また、ガラス基板上に着

色セラミックカラーインクおよび／または導電線条用ペーストを印刷した後、乾燥および／または仮焼成した後、塗布液を、フレキシ印刷法、ディップコート法、ロールコート法、スプレー法、メニスカスコート法、スピコート法またはフローカーテンコート法により塗布し、その後、前記塗布方法により塗布された膜と、印刷された着色セラミックカラーインク層および／または導電線条用ペースト層とを同時に焼成した製品は、非印刷面から見ると薄膜と着色セラミックカラーとの境界で光が反射しにくくなるので、薄膜の端部が目立たなくなる。したがって、これを利用することにより、両膜を別々に焼成する場合と異なった調子のデザインが表現できる。

【0139】また、本発明は窓ガラスに着色薄膜をフレキシ印刷、その他の方法により大面積にわたりむらなく、均一に、また、所望によりパターン状に形成できる。ガラス基板にマスクを使用せず直接印刷できるため工程が短く、低コストの大量生産に適する。

【0140】本発明において、フレキシ印刷、その他の方法に用いる塗布液は低粘度なるがゆえに塗布したあとのレベリングが速やかに行われ、膜厚が均一になり膜厚むらが出にくい。

【0141】また光照射によりフレキシ印刷、その他の方法により印刷された膜がほこりのつかない乾いた状態になり、清浄な空気を有する部屋が小さくてすむ。同時に光照射することにより感光性着色薄膜材料層の粘度が高くなり感光性着色薄膜材料層が周囲ににじむことが少なくなる。光照射により着色剤がパラジウムの場合は発色がよく可視光透過率は下る。着色剤が金の場合は、光照射によりそうでないものより主波長が短い方の方に変わる。さらに耐擦傷性、耐薬品性は光照射させることにより向上する。

【0142】本発明により、これまで合せ硝子を用いていた自動車用シェードバンドが強化ガラスで形成できるようになった。特にフレキシ印刷を用いると、ガラス基板の一部に低コストで着色薄膜を形成することが可能となる。

【0143】更に合せガラス用中間膜のフィルムのシェードバンドと異なり、可視光の反射率が高いため、自動車を外側からみて存在感が向上した。同時にシェードバンドの質感も変った。

【0144】パターンを容易に作ることができるので、車のアイデンティティを強調するようなマーク、文字等を同時につけることが可能となった。

【0145】着色剤を変えると、グレー、ブロンズ、青、黄色、更にこれらの中間色が得られるので変化のある色の中から好みのものを選択できるようになった。

【0146】本発明は、シェードバンドに限らずプライバシーウィンドー、ルーフ、窓ガラスにも適応できる。

【0147】本発明の導電線条7は、防曇等を目的とし

て加熱するための抵抗線条や、アンテナとして利用する導電線条に利用できる。

【0148】本発明の導電線条7、着色セラミックカラープリント6、着色薄膜2は焼成されてガラス基板1に焼付けられているので、高付着力でガラス基板に密着しており、剥離等の問題は生じない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる平台フレキシ印刷機の一例の断面図。

【図2】本発明によって着色薄膜を形成した自動車用窓ガラスの例の平面図。

【図3】本発明によって着色薄膜を形成した建築用窓の例の平面図。

【図4】本発明によって着色薄膜を形成した建築用窓の例の平面図。

【図5】本発明によって着色薄膜を形成した窓を有する自動車の例の斜視図。

【図6】本発明の窓ガラスの製造工程を示す説明図。

【図7】(a)は本発明の窓ガラスの実施例を示す平面図。(b)は(a)の一部拡大A-A断面図。

【図8】(a)は本発明の窓ガラスの実施例を示す平面図。(b)は(a)の一部拡大B-B断面図。

【図9】(a)は本発明の窓ガラスの実施例を示す平面図。(b)は(a)の一部拡大C-C断面図。

【図10】(a)は本発明の窓ガラスの実施例を示す平面図。(b)は(a)の一部拡大D-D断面図。

【図11】(a)は本発明の窓ガラスの実施例を示す平面図。(b)は(a)の一部拡大E-E断面図。

【図12】(a)は本発明の窓ガラスの実施例を示す平面図。(b)は(a)の一部拡大F-F断面図。

【図13】本発明の窓ガラスの製造工程を示す説明図。

【図14】本発明の窓ガラスの製造工程を示す説明図。

【図15】本発明の窓ガラスの他の実施例の平面図。

【図16】(a)は本発明の窓ガラスの他の実施例の平面図。(b)は(a)の部分拡大図。

【図17】実施例11にかかる製造方法の説明図。

【図18】スクリーン印刷を説明する断面図。

【符号の説明】

1：ガラス基板

2：薄膜

3：くりぬきパターン

4：自動車用窓ガラス

5：建築用窓ガラス

6：着色セラミックカラープリント

7：導電線条

8：導電線条付き窓ガラス

10：版胴

11：ドクターロール

12：アニロックスロール

13：塗布液

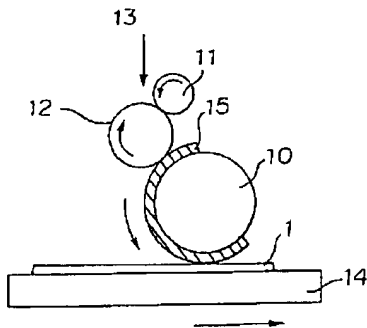
23

24

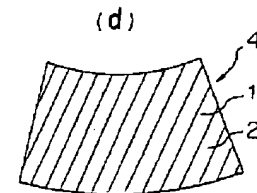
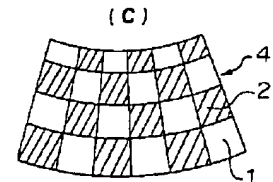
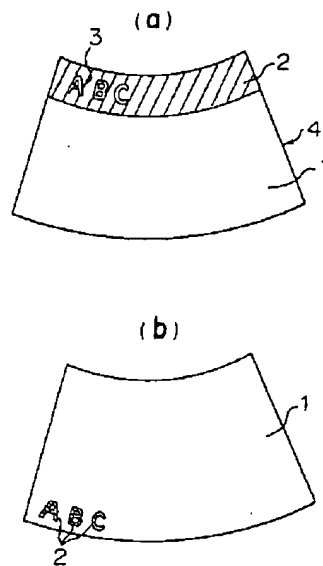
14: テーブル  
 15: フレキシ版  
 20: スクリーン版  
 21: スクリーン枠  
 22: スキージー

23: テーブル  
 24: インク  
 26: 着色セラミックカラーインク  
 27: 導電線条用ペースト

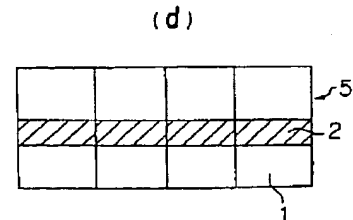
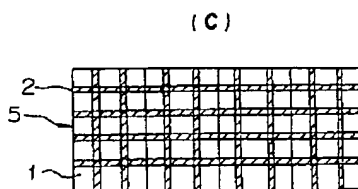
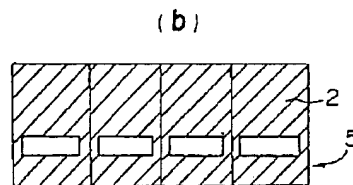
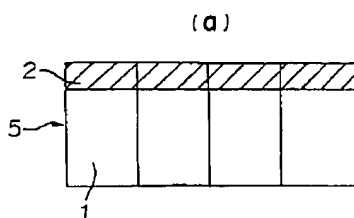
【図1】



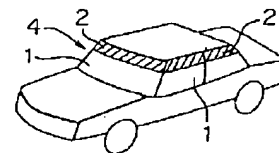
【図2】



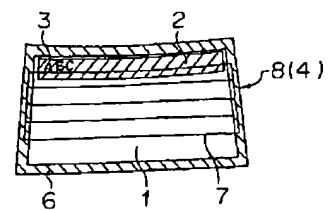
【図3】



【図5】

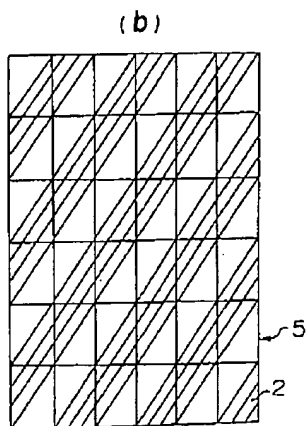


【図15】

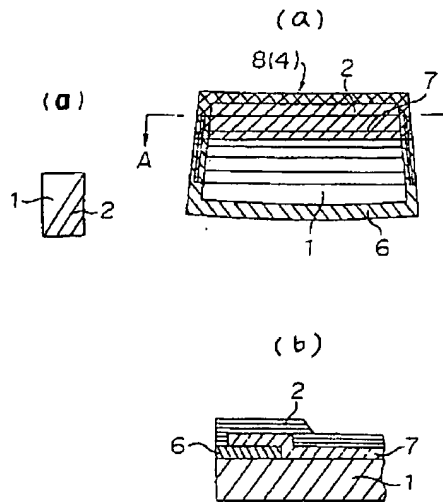




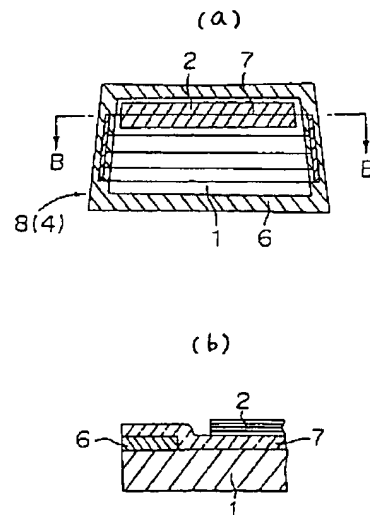
【図4】



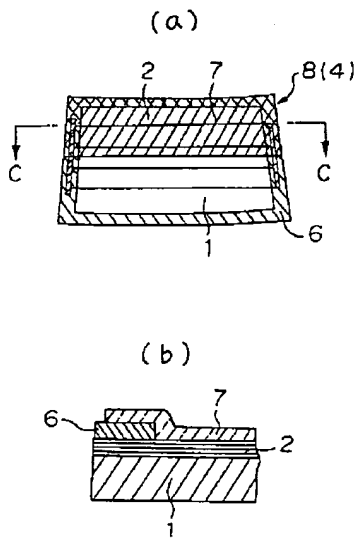
【図7】



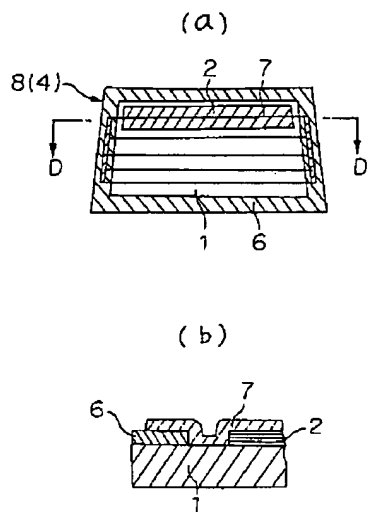
【図8】



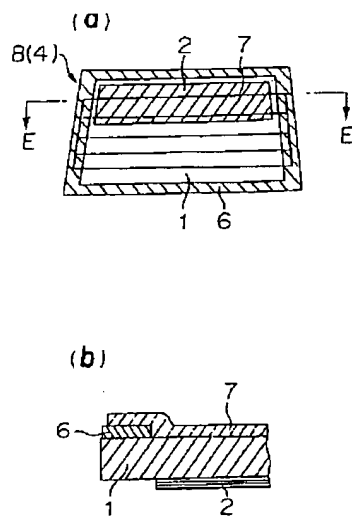
【図9】



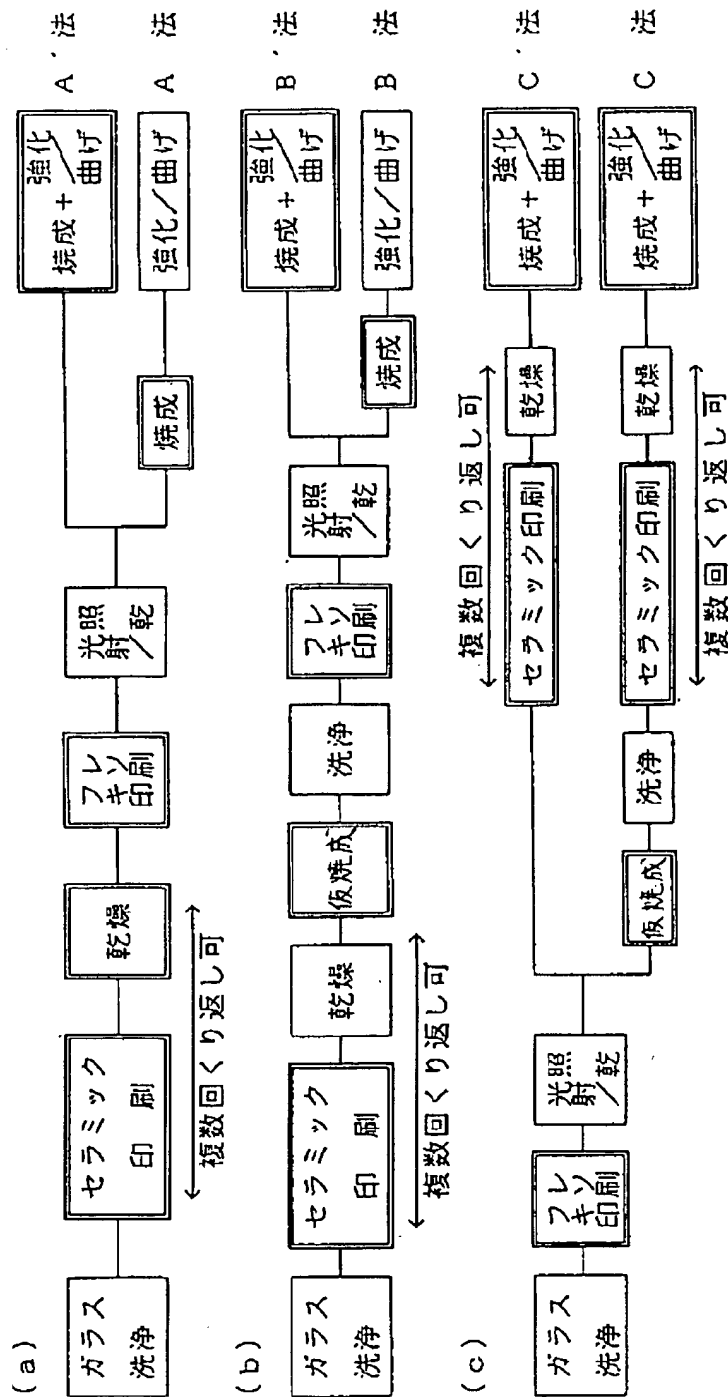
【図10】



【図11】



【図6】



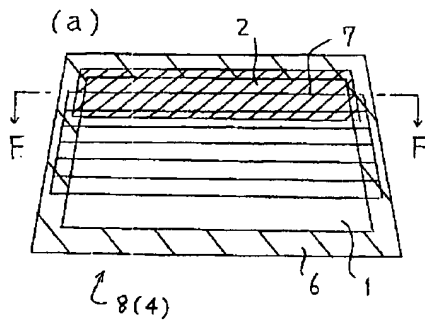
(注) セラミック印刷：着色セラミックカラーインクをスクリーン印刷  
フレキ印刷：塗布液をフレキ印刷

強化/曲げ：強化かつ又は曲げ

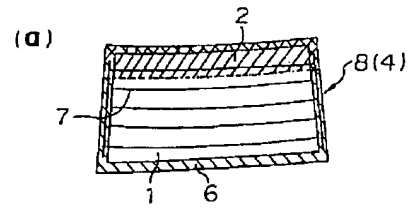
光照射/乾：光照射かつ又は乾燥

二重線で囲んだ工程は必須。一重線で囲んだ工程は行うのが好ましい。

【図12】



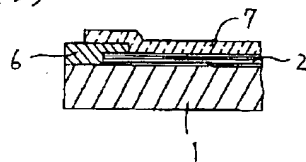
【図16】



(b)

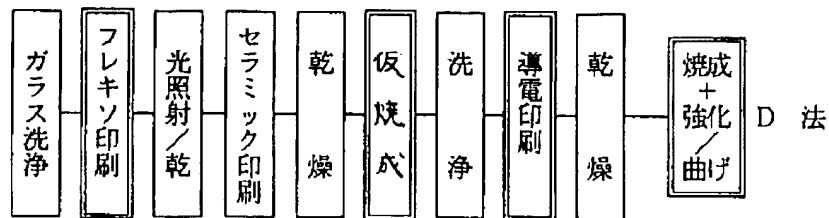


(b)



【図14】

(d)



⑨主 セラミック印刷：着色セラミックカラーインクをスクリーン印刷

導電印刷：導電線条用ペーストをスクリーン印刷

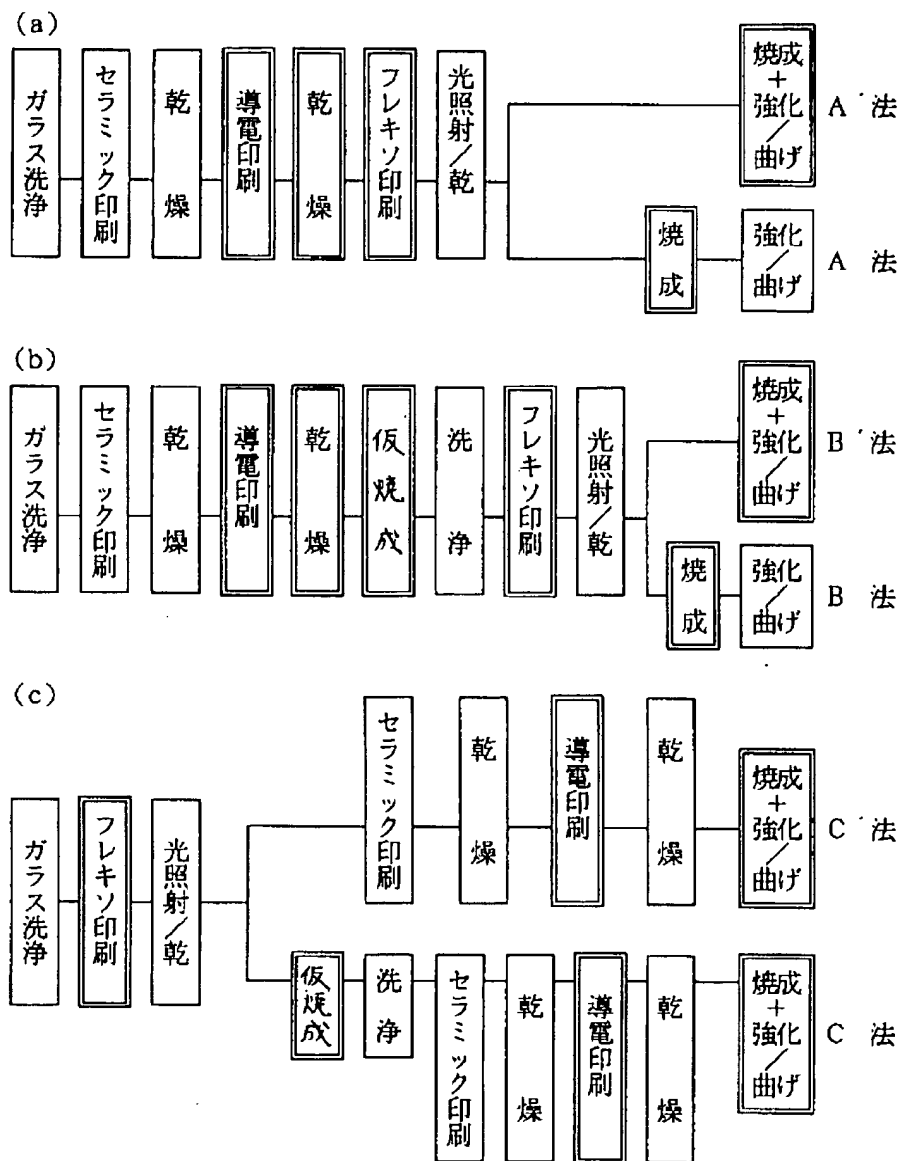
フレキシソ印刷：塗布液をフレキシソ印刷

強化／曲げ：強化かつ／又は曲げ

光照射／乾：光照射かつ／又は乾燥

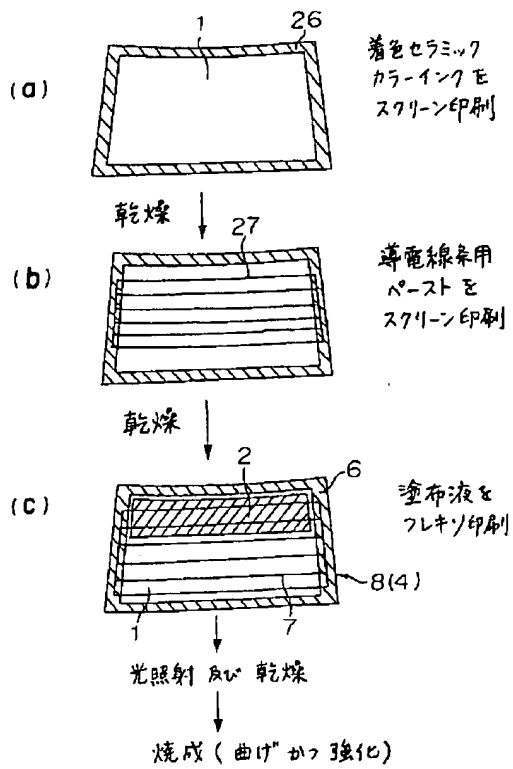
二重線で囲んだ工程は必須。一重線で囲んだ工程は行うのが好ましい。

【図13】



- (注) セラミック印刷：着色セラミックカラーインクをスクリーン印刷  
 導電印刷：導電線条用ペーストをスクリーン印刷  
 フレキシ印刷：塗布液をフレキシ印刷  
 強化/曲げ：強化かつ/又は曲げ  
 光照射/乾：光照射かつ/又は乾燥  
 二重線で囲んだ工程は必須。一重線で囲んだ工程は行うのが好ましい。

【図17】



【図18】

